

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
30 mai 2002 (30.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/43112 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : H01L
(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/03714

(22) Date de dépôt international : 26 novembre 2001 (26.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 00/15279 27 novembre 2000 (27.11.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : S.O.LTEC SILICON ON INSULATOR TECHNOLOGIES [FR/FR]; Parc Technologique des Fontaines, Chemin des Franques, F-38190 Bernin (FR).

(72) Inventeurs; et

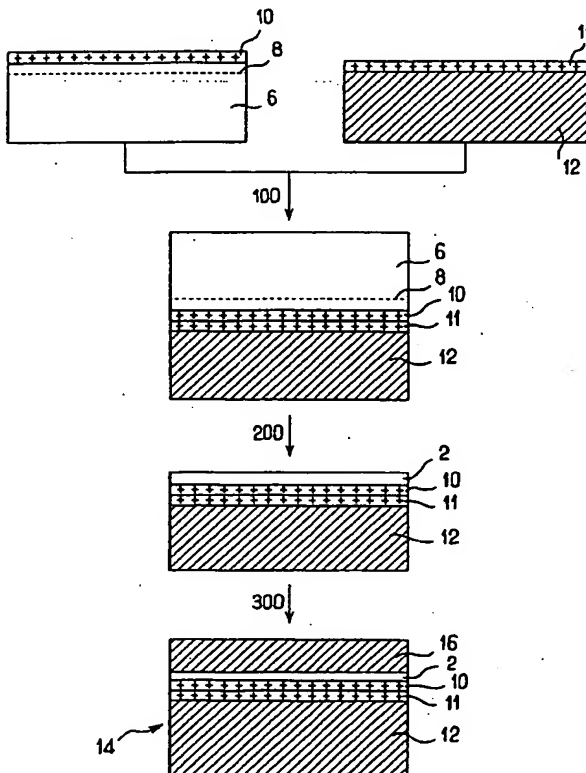
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LETERTRE, Fabrice [FR/FR]; 33 quai Jongkind, F-38000 GRENOBLE (FR). GHYSELEN, Bruno [FR/FR]; 58, rue Georges Maeder, F-38170 Seyssinet (FR).

(74) Mandataires : MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Regimbeau, 20, rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17 (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING A SUBSTRATE IN PARTICULAR FOR OPTICS, ELECTRONICS OR OPTOELECTRONICS AND RESULTING SUBSTRATE

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN SUBSTRAT NOTAMMENT POUR L'OPTIQUE, L'ELECTRONIQUE OU L'OPTOELECTRONIQUE ET SUBSTRAT OBTENU PAR CE PROCEDE



(57) Abstract: The invention concerns a method for making substrates, in particular for optics, electronics or optoelectronics. The method comprises steps which consist in: transferring a seed layer (2) onto a support (12) by molecular adhesion at the bonding interface; epitaxial growth of a useful layer (16) on the seed layer, and applying stresses to produce removal of the formed assembly from the seed layer (2) and the useful layer (16) relative to the support (12) at the bonding interface.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication de substrats, notamment pour l'optique, l'électronique ou l'opto-électronique. Le procédé comprend les étapes suivantes : report d'une couche germe (2) sur un support (12) par adhésion moléculaire au niveau d'une interface de collage, épitaxie d'une couche utile (16) sur la couche germe, et application de contraintes pour conduire au détachement de l'ensemble constitué de la couche germe (2) et de la couche utile (16) par rapport au support (12) au niveau de l'interface de collage.

WO 02/43112 A2



(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,

IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCEDE DE FABRICATION D'UN SUBSTRAT NOTAMMENT POUR
L'OPTIQUE, L'ELECTRONIQUE OU L'OPTOELECTRONIQUE ET SUBSTRAT
OBTENU PAR CE PROCEDE

5 L'invention concerne le domaine des procédés de fabrication de substrats, notamment pour l'optique, l'électronique ou l'optoélectronique, ainsi que celui des substrats obtenus par de tels procédés. Plus particulièrement, il peut s'agir de substrats pouvant être utilisés pour la fabrication de diodes électroluminescentes et laser.

10 On souhaite souvent, pour une utilisation en optique, en électronique ou en opto-électronique, obtenir des substrats comportant une couche utile mince. On connaît dans ce cas deux grandes familles de procédés pour réaliser de tels substrats. Ce sont les procédés dans lesquels on transfère une couche mince prélevée sur un substrat source, pour la reporter sur un substrat support, et les
15 procédés dans lesquels on dépose la couche mince, sur un substrat support, par une technique de dépôt telle que l'épitanie par jet moléculaire (aussi connue de l'homme du métier sous l'acronyme MBE de l'expression anglo-saxonne « Molecular Beam Epitaxy »), le dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métalliques (aussi connue de l'homme du métier sous l'acronyme MOCVD de
20 l'expression anglo-saxonne « Metal Organic Chemical Vapor Deposition »), etc. Cependant, il existe des matériaux dont on ne dispose pas, ou très difficilement, sous forme d'un substrat source à partir duquel on peut prélever une couche mince, et/ou dont la croissance par dépôt sur un substrat support n'est pas encore satisfaisante. C'est le cas notamment du nitrure de gallium
25 monocristallin, qui n'existe pas sous forme monocristalline massive dans une qualité et/ou des diamètres satisfaisants et/ou un prix raisonnable et que l'on ne peut donc faire croître que par une technique d'hétéroépitanie.

Par ailleurs, dans toutes les techniques connues de croissance d'une couche utile sur une couche germe elle-même portée par un support, on
30 recherche souvent à éliminer le support en question pour obtenir le produit final.

Différentes techniques sont connues pour ce faire. Ainsi le document FR 2 787 919 A décrit l'élimination d'un tel substrat par une technique

d'aminicissement mécano-chimique. Mais toutes les techniques d'élimination du support par attaque ou technique équivalente sont indésirables car elles mènent à des pertes significatives d'une matière qui parfois s'avère coûteuse.

Le document US 6 114 188 A décrit quant à lui une technique de
5 séparation d'un film d'oxyde complexe de métal de transition (CTMO) réalisé par dépôt en effectuant un traitement spécial sur le substrat natif à partir duquel la croissance du film sera effectuée, puis en effectuant un détachement entre le film déposé et ce substrat natif. Cette technique est toutefois indésirable car elle
10 risque de compromettre le bon démarrage de la croissance du film et amener soit des pertes de rendement, soit à une moindre qualité de la couche déposée.

La présente invention vise à pallier ces inconvénients.

Elle propose à cette effet un procédé de fabrication de substrats, notamment pour l'optique, l'électronique ou l'opto-électronique, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

- 15 - report d'une couche germe sur un support par adhésion moléculaire au niveau d'une interface de collage,
- épitaxie d'une couche utile sur la couche germe; et
- application de contraintes pour conduire au détachement de l'ensemble constitué de la couche germe et de la couche utile par rapport au support au
20 niveau de l'interface de collage.

Avantageusement, les contraintes appliquées pour effectuer le détachement sont choisies dans le groupe comprenant les contraintes mécaniques, les contraintes thermiques, les contraintes électrostatiques et les contraintes par irradiation par laser.

25 Par ailleurs, et pour revenir au nitrure de gallium, il est connu que le saphir et le carbure de silicium peuvent constituer, pour ce matériau, de bons substrats germes pour une hétéroépitaxie. Mais le saphir est un isolant électrique, ce qui présente un inconvénient pour certaines applications, et le carbure de silicium monocristallin présente les inconvénients d'être cher et peu
30 disponible en grand diamètre. Pour le nitrure de gallium, un substrat idéal pour une hétéroépitaxie serait le silicium {111}. On considère que c'est un substrat idéal car son utilisation est très répandue (donc ne perturberait pas de

nombreuses chaînes de traitement de substrats dans lesquelles ce matériau est déjà utilisé), il est peu onéreux et il est disponible dans de grands diamètres. Mais les tentatives faites pour déposer du nitrure de gallium sur du silicium {111}, utilisant la technique standard de dépôt par MOCVD à 1000°C-1100°C
5 environ, se sont heurtées à un problème de formation de dislocations, dont la concentration dans la couche mince de nitrure de gallium est supérieure à $10^8/\text{cm}^2$, voire de fissuration de cette couche mince.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé permettant d'obtenir des couches minces utiles de meilleure qualité que celles obtenues par les
10 procédés de l'art antérieur, notamment pour les matériaux dont on ne dispose pas, ou très difficilement, sous forme d'un substrat source à partir duquel on peut prélever une couche mince, ou dont la croissance par dépôt sur un substrat support n'est pas encore satisfaisante. La qualité des couches minces utiles en question s'analysant en particulier et en premier lieu en terme de
15 fissures et secondairement en terme de concentration de dislocations.

Cet autre but est atteint grâce à une caractéristique optionnelle de l'invention, selon laquelle le support est constitué d'un matériau dont le coefficient de dilatation thermique est 0,7 à 3 fois celui de la couche utile, et la couche germe est apte à s'adapter aux dilatations thermiques du support et de
20 la couche utile.

Préférentiellement, les valeurs des coefficients de dilatation thermique considérés dans ce document concernent ceux d'un plan parallèle à celui de la couche utile.

Grâce à cette particularité, le matériau choisi pour former le support
25 présente des coefficients de dilatation thermique tels que l'on réduit, voire on élimine, les contraintes importantes en tension ou en compression, intervenant au cours des variations de température inhérentes à la croissance de la couche utile, ou au cours du retour du substrat ainsi formé, à la température ambiante.

On remarquera, notamment en relation avec les problèmes de fissuration,
30 que la tolérance vis à vis des différences entre les coefficients de dilatation thermique des matériaux respectifs de la couche utile et du support est plus grande lorsque cette différence engendre une compression de la couche utile

que lorsqu'elle engendre un étirement de cette dernière. Ainsi, en compression, le coefficient de dilatation thermique du matériau du support peut être plusieurs fois plus grand que celui de la couche utile. Tandis qu'en extension, le coefficient de dilatation thermique du matériau du support sera
 5 préférentiellement au moins égal à 0,7 fois celui de la couche utile.

On notera que la couche germe est apte à s'adapter aux dilatations thermiques imposées par le support et/ou la couche utile. Pour ce faire, la couche germe est d'une épaisseur suffisamment faible pour être déformable et suivre les variations dimensionnelles dues à la dilatation thermique du support
 10 et/ou de la couche utile. Cette épaisseur dépend du matériau constitutif de la couche germe et de ceux respectifs du support et de la couche utile. Typiquement pour un support de carbure de silicium de 300 microns d'épaisseur et une couche utile de nitrure de gallium de plusieurs microns d'épaisseur, une couche germe de carbure de silicium monocristallin est
 15 inférieure à 0,5 micron d'épaisseur et est de préférence inférieure à 1000 Å.

Avantageusement, le matériau constitutif de la couche germe présente également des paramètres de maille tels qu'on réalise une épitaxie de la couche utile sur la couche germe avec une concentration de dislocations dans la couche utile inférieure à $10^7/\text{cm}^2$. Il est connu de l'homme du métier comment
 20 réaliser une telle épitaxie en choisissant les paramètres et les orientations respectives des couches germe et utile.

A titre d'exemple, le tableau 1 ci-dessous regroupe les paramètres de mailles et les coefficients de dilatations thermiques de plusieurs matériaux susceptibles d'être utilisés pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention,
 25 en tant que matériau pour la couche utile ou en tant que matériau pour la couche germe ou le substrat support.

Tableau 1

	GaN (W)	AlN (W)	Al ₂ O ₃ (H)	Si (C)	6H-SiC (W)
Paramètres de maille (Å)	a = 3,189 c = 5,185	a = 3,112 c = 4,982	a = 4,758 c = 12,99	c = 5,430	a = 3,08 c = 15,12
Coefficients de dilatation	5,59 3,17	4,15 5,27	7,5 8,5	2,6	4,20 4,68

thermique selon a ou c ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)					
Conductivité thermique (W/cm.K)	1,3	2,5	0,5	1,5	4,9
Diamètre maximum couramment disponible (pouces)			4	8	2
Qualité des substrats disponibles			Excellente	Excellente	Variable
Prix (en 2 pouces) (unité arbitraire)			10	1	125

Le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux lorsqu'on souhaite former une couche utile de nitrure de gallium. En effet, pour ce faire, l'art antérieur proposait plusieurs techniques présentant des inconvénients dont l'invention permet de s'affranchir.

Ainsi, selon des techniques de l'art antérieur, on utilisait un substrat de carbure de silicium monocristallin ou de saphir pour servir à la fois de support et de germe de croissance pour la couche utile. Mais lorsqu'on utilise la couche utile pour former des diodes électroluminescentes, l'utilisation d'un support massif de carbure de silicium ou de saphir ne permet pas de maîtriser de manière satisfaisante la localisation des contacts électriques, l'extraction de la lumière émise par la diode, l'utilisation d'une surface réfléchissante, etc. Ici, on peut choisir un premier support adapté à l'opération de dépôt, et de surcroît récupérable, puis un deuxième support, rapporté après enlèvement du premier, permettant de mieux maîtriser ces aspects. De plus, les substrats de carbure de silicium monocristallin, et de saphir dans une moindre mesure, sont chers et

limités en diamètre, alors qu'ici, on utilise une couche germe qui peut être mince et prélevée dans un substrat éventuellement recyclable ou dans un lingot, ce qui permet d'économiser un matériau qui peut être onéreux. Par ailleurs, grâce à l'invention on peut utiliser une couche germe constituée d'un
5 matériau que l'on obtient plus facilement dans de grands diamètres que le carbure de silicium monocristallin par exemple.

En outre, le saphir est un isolant électrique, ce qui oblige (si on le conserve sous forme d'un support massif) à réaliser des électrodes, lorsqu'elles sont nécessaires pour l'application envisagée pour la couche utile, uniquement
10 sur la couche utile, ce qui peut donc poser des problèmes d'encombrement (par exemple si l'on doit réaliser deux contacts électriques en face avant, c'est à dire sur la surface libre de la couche utile).

L'invention permet de décorrélérer les propriétés souhaitées pour former un germe de croissance pour la couche utile de celles souhaitées pour le support,
15 d'autant plus lorsqu'il est éliminé avec possibilité de recyclage, et de palier ainsi les inconvénients mentionnés ci-dessus.

Selon encore d'autres techniques de l'art antérieur, on a essayé de déposer du nitrure de gallium directement sur du nitrure de gallium massif ou encore de gallate de néodyme ou de gallate d'indium. Mais le nitrure de gallium
20 massif est cher et ces techniques ne sont pas au point.

Selon encore d'autres techniques de l'art antérieur déjà mentionnées plus haut, on a déposé une couche utile de nitrure de gallium sur du silicium {111}. Mais si l'on utilise du silicium {111} en tant que support, c'est à dire sous forme épaisse, on observe des fissures dans la couche utile à cause d'une mauvaise
25 adaptation en terme de dilatation thermique. L'invention, en autorisant une décorrélation des choix permet de choisir une couche germe appropriée pour la nucléation, suffisamment mince pour qu'elle soit déformée sous l'effet des contraintes thermiques et un support épais sélectionné pour son adaptation, en terme de dilatation thermique, par rapport à la couche utile que l'on fait croître
30 sur la couche germe.

Le procédé selon l'invention comporte avantageusement les caractéristiques suivantes prises séparément ou en combinaison :

- on intercale au moins une couche de liaison entre la couche germe et le support, l'interface de collage mettant en jeu la ou lesdites couches de liaison ;
- la couche utile est constituée d'un matériau compris dans la liste comportant le nitrure de gallium, le nitrure d'aluminium et le nitrure de gallium et d'aluminium (et d'une manière générale, les nitrures semi-conducteurs à grand gap) ;
- la couche germe comprend un matériau compris dans la liste comportant le saphir, le carbure de silicium, l'oxyde de zinc, le silicium {111} ;
- la couche germe est choisie pour obtenir une structure et une orientation cristalline précise, par exemple pour obtenir du nitrure de gallium hexagonal ou cubique, ou si l'on choisit une face Si ou une face C pour déposer la couche utile sur une couche germe de carbure de silicium ;
- la couche germe est du nitrure de gallium de très bonne qualité, c'est à dire ayant moins de 10^6 dislocations / cm^2 , par exemple du nitrure de gallium obtenu par une technique connue de l'homme du métier sous l'expression anglo-saxonne « Epitaxial Lateral Over Growth » (dont l'acronyme est ELOG) ;
- le support comprend un matériau compris dans la liste comportant les matériaux amorphes, les matériaux polycristallins et les matériaux frittés ;
- le support comprend un matériau compris dans la liste comportant le carbure de silicium polycristallin, le carbure de silicium monocristallin, le nitrure d'aluminium polycristallin, le nitrure de gallium polycristallin, le nitrure de gallium monocristallin mais avec une forte concentration de dislocations (supérieure à $10^7/\text{cm}^2$) ;
- la couche germe est de même composition chimique que le support ;
- la couche germe est prélevée d'un substrat source, en dissociant la couche germe du substrat source au niveau d'une zone pré-fragilisée ;
- la couche germe est prélevée sur un substrat source assemblé au support puis érodé par sa face libre jusqu'à obtenir une couche germe de l'épaisseur voulue (on utilisera à cette fin une technique transposée de celle permettant d'obtenir des substrats du type connu de l'homme du métier sous l'acronyme BESOI de l'expression anglo-saxonne « Bond and Etch Back Silicon on Insulator ») ;

- la zone pré-fragilisée est réalisée en implantant des espèces atomiques dans le substrat source à une profondeur correspondant à l'épaisseur de la couche germe (aux étapes de finition près) ; et

- la dissociation de la couche germe et du substrat source est réalisée au moins en partie par une opération comprise dans la liste comportant un traitement thermique, une application de contraintes mécaniques et une attaque chimique, ou une combinaison d'au moins deux de ces opérations.

Ci-dessus et dans la suite de ce document, on entend par implantation atomique, tout bombardement d'espèces atomiques ou ioniques, susceptibles d'introduire ces espèces dans un matériau, avec un maximum de concentration de ces espèces dans ce matériau, ce maximum étant situé à une profondeur déterminée par rapport à la surface bombardée. Les espèces atomiques ou ioniques sont introduites dans le matériau avec une énergie distribuée autour d'un maximum. L'implantation des espèces atomiques dans le matériau peut être réalisée grâce à un implantateur par faisceau d'ions, un implantateur par immersion dans un plasma, etc. Par espèces atomiques ou ioniques, on entend un atome sous sa forme ionique, neutre ou moléculaire, ou des molécules sous une forme ionique ou neutre, ou encore une combinaison de différents atomes ou molécules sous une forme ionique ou neutre.

D'autres aspects, buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit, l'invention sera également mieux comprise à l'aide des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement des étapes d'un exemple de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention ;

- la figure 2 représente schématiquement des étapes d'un autre exemple de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention ;

- la figure 3 représente schématiquement des étapes d'encore un autre exemple de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention ; et

- la figure 4 représente schématiquement en perspective, un support intermédiaire avec quatre couches germe, tel qu'il peut être utilisé selon une variante du procédé selon l'invention.

Le procédé selon l'invention est décrit ci-dessous de manière détaillée à

l'aide de quatre modes particuliers, mais non limitatifs, de mise en œuvre.

Selon le premier mode mise en œuvre, illustré par la figure 1, on réalise un substrat final 14 comportant une couche utile 16 sur une couche germe 2 en réalisant les étapes suivantes :

- 5 - formation d'une couche de matériau amorphe pour réaliser une couche de liaison 10 sur une surface d'un substrat source 6 destinée à subir une implantation d'espèces atomiques, formation d'une couche de matériau amorphe sur une surface d'un support 12 pour réaliser une autre couche de liaison 11,
- 10 - implantation d'espèces atomiques au niveau d'une profondeur déterminée du substrat source 6 pour former une zone de fragilisation 8,
 - mise en contact 100 des couches de liaison 10 et 11,
 - détachement 200 d'une couche germe 2 à partir du substrat source 6 au niveau de la zone de fragilisation 8, et
- 15 - dépôt 300 d'une couche utile 16 sur la surface de la couche germe 2 correspondant à la zone de fragilisation 8.

Les étapes de formation de la couche de liaison 10 et d'implantation d'espèces atomiques peuvent être réalisées dans l'ordre indiqué ci-dessus ou dans un autre.

- 20 Des exemples d'étapes d'implantation d'espèces atomiques et de détachement 200 de la couche germe 2 sont décrites par exemple dans le brevet FR 2 681 472.

- 25 Les étapes de formation des couches de liaison 10 et 11 correspondent, par exemple, à la formation d'une couche de matériau amorphe selon l'une des méthodes connues par l'homme du métier.

- 30 Entre les étapes 200 et 300, le procédé selon l'invention comporte de manière optionnelle, des opérations de préparation de la surface de la couche germe 2 destinée à recevoir la couche utile 16. Les opérations de préparation comportent par exemple des opérations de polissage, de recuit, de recuit lissant (sous hydrogène par exemple), de recuit destiné à renforcer l'interface de collage entre les couches de liaison 10 et 11, d'oxydation sacrificielle (oxydation puis élimination de matériau oxydé), de gravure, etc.

Ce premier mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention est décrit de manière détaillée à l'aide de cinq exemples particuliers mais non limitatifs, que l'on décrira ci-dessous les uns après les autres, le détachement au niveau de l'interface de collage prévue dans ces exemples étant décrit à la suite de l'exemple 5.

Le tableau 2 ci-dessous regroupe des exemples de matériaux utilisables pour la mise en œuvre du premier mode de mise en œuvre décrit ci-dessus.

Tableau 2

Couche utile 16	Couche germe 2 (typiquement 1000 Å d'épaisseur)	Couches de liaison 10, 11 (typiquement 1 micron d'épaisseur)	Support 12 (typiquement 300 microns d'épaisseur)
GaN ou AlN ou AlGaIn ou GaInN ou SiC ou autres	SiC mono	SiO ₂ ou Si ₃ N ₄	SiC poly ou SiC mono ou saphir ou AlN poly ou GaN poly
GaN ou AlN ou AlGaIn ou GaInN ou SiC ou autres	Si {111}	SiO ₂ ou Si ₃ N ₄	SiC poly ou SiC mono ou saphir ou AlN poly ou GaN poly
GaN ou AlN ou AlGaIn ou GaInN ou SiC ou autres	saphir	SiO ₂ ou Si ₃ N ₄	SiC poly ou SiC mono ou saphir ou AlN poly ou GaN poly
GaN ou AlN ou AlGaIn ou GaInN ou SiC ou autres	GaN mono	SiO ₂ ou Si ₃ N ₄	SiC poly ou SiC mono ou saphir ou AlN poly ou GaN poly

GaN ou AlN ou AlGaIn ou GaInN ou SiC ou autres	NdGaO ₂ ou LiGaO ₃	SiO ₂ ou Si ₃ N ₄	SiC poly ou SiC mono ou saphir ou AlN poly ou GaN poly
--	--	--	--

Dans le tableau ci-dessus, comme dans les suivants, le terme « mono » est utilisé pour « monocristallin » et le terme « poly » est utilisé pour « polycristallin ».

5

EXEMPLE 1 :

Selon l'exemple correspondant à la première ligne du tableau 2, on réalise une couche utile 16 de nitrure de gallium sur une couche germe 2 constituée de carbure de silicium monocristallin, elle-même sur un support 12 de carbure de silicium polycristallin, des couches de liaison 10 et 11 d'oxyde de silicium étant

intercalées entre le support 12 et la couche germe 2.

La couche germe 2 fait par exemple 1000 Å d'épaisseur. Le support 12 fait par exemple 300 microns d'épaisseur.

La structure constituée de l'empilement de la couche germe 2 de carbure de silicium monocristallin, des deux couches de liaison 10 et 11 d'oxyde de silicium et du support 12 de carbure de silicium polycristallin est réalisée par un procédé de transfert de couches connu de l'homme du métier (par exemple, voir une mise en application d'un procédé Smart-Cut® dans le brevet FR 2 681 472).

La couche utile 16 peut être réalisée par dépôt chimique en phase vapeur (aussi connu de l'homme du métier sous l'acronyme CVD de l'expression anglo-saxonne « Chemical Vapor Deposition »), par dépôt chimique en phase vapeur à haute température (aussi connue de l'homme du métier sous l'acronyme HTCVD de l'expression anglo-saxonne « High Temperature Chemical Vapor Deposition »), par MOCVD, par MBE, voire par épitaxie en phase vapeur d'hydruure (aussi connue par l'homme du métier sous l'acronyme HVPE de l'expression anglo-saxonne « Hydride Vapor Phase Epitaxy », voir

par exemple le document « GaN bulk substrates for GaN based LEDs and LDs », O. Oda *et al.*, Phys. Stat. Sol. (a), N°180, p. 51 (2000)) ou d'autres techniques équivalentes.

5 L'utilisation de l'oxyde de silicium, pour la couche de liaison 10, facilite la réalisation du prélèvement de la couche germe 2 sur le substrat source 6. En effet, le dépôt planarisé de l'oxyde de silicium permet de gommer les irrégularités de surface et de réaliser des étapes de polissage, de planarisation, de nettoyage, de préparation chimique et de collage de cet oxyde de silicium sur l'oxyde de silicium de la couche de liaison 11 formée sur le support 12, par
10 des techniques connues et aisées à mettre en œuvre. L'ensemble des couches de liaison 10 et 11 fait par exemple un micron d'épaisseur.

EXEMPLE 2 :

Selon cet exemple (deuxième ligne du tableau ci-dessus), on réalise une
15 structure équivalente à celle de l'exemple 1, dans laquelle on remplace la couche germe 2 de carbure de silicium par une couche germe 2 de silicium {111}.

De préférence, l'épaisseur du silicium {111} est limitée à une épaisseur inférieure 3000 Å, afin qu'elle puisse s'adapter sans fissurer, à la dilatation
20 thermique susceptible de se produire lors des différentes opérations mentionnées ci-dessus.

EXEMPLE 3 :

Selon cet exemple (troisième ligne du tableau ci-dessus), on réalise une
25 structure équivalente à celle des exemples 1 et 2, dans laquelle la couche germe 2 est composée de saphir.

Le saphir est aussi un matériau connu pour permettre une bonne épitaxie du nitrure de gallium.

EXEMPLE 4 :

30 Selon cet exemple (quatrième ligne du tableau ci-dessus), on réalise une structure équivalente à celle des exemples 1 à 3, dans laquelle la couche

germe 2 est composée de nitrure de gallium monocristallin.

EXEMPLE 5 :

5 Selon cet exemple (cinquième ligne du tableau ci-dessus), on réalise une structure équivalente à celle des exemples 1 à 4, dans laquelle la couche germe 2 est composée de gallate de néodyme ou de gallate de lithium.

De nombreuses variantes des exemples précédents peuvent être envisagées.

10 Ainsi, l'oxyde de silicium de l'une des couches de liaison 10 et 11, ou l'oxyde de silicium des deux couches de liaison 10 et 11 peut être remplacé par un autre matériau, par exemple le nitrure de silicium (Si_3N_4). Ce dernier permet de supporter des températures plus élevées que l'oxyde de silicium. Cet avantage est particulièrement intéressant dans le cadre de l'optimisation du
15 dépôt de la couche utile 16 en vue de la formation d'une couche monocristalline de bonne qualité ou encore lorsque l'on souhaite augmenter la vitesse du dépôt. Le nitrure de silicium présente également l'avantage de limiter voire d'éviter la diffusion du gallium dans le support 12.

Selon encore une autre variante de ce premier mode de mise en œuvre
20 du procédé selon l'invention, la couche utile 16 de nitrure de gallium est remplacée par une couche utile 16 de nitrure d'aluminium, de carbure de silicium, d'un alliage d'aluminium et de gallium, d'un alliage de gallium et d'indium ou d'autres composés. La couche utile 16 de nitrure de gallium peut
25 également être remplacée par une structure multicouche empilant des couches de type nitrure de gallium, nitrure d'aluminium, de nitrure de gallium et d'indium etc., éventuellement avec des dopages de natures différentes, etc.

Selon encore d'autres variantes, le support 12 de carbure de silicium polycristallin est remplacé par du carbure de silicium monocristallin (notamment dans le cas où le support 12 peut être recyclé comme indiqué ci-dessous), du
30 saphir, du nitrure d'aluminium polycristallin ou du nitrure de gallium polycristallin.

On élimine, après croissance de la couche utile 16, le support 12, après

avoir éventuellement, si c'est nécessaire pour des questions de rigidité, renforcé le tout par un autre support soit par collage direct, soit par formation de cet autre support par dépôt sur la couche utile, etc.

Le support 12 doit alors non seulement pouvoir supporter les conditions de croissance de la couche utile 16, mais gagne à pouvoir être supprimé. La voie choisie pour retirer le support intermédiaire 12 peut conditionner le choix du matériau constitutif de celui-ci. En effet, si l'on souhaitait le sacrifier par gravure ou par enlèvement mécanique ou chimique, les étapes de gravure et d'enlèvement, ainsi que le support intermédiaire 12 lui-même, devraient être aussi peu coûteux que possible. Selon ce critère, on choisirait un support 12 en nitrure d'aluminium polycristallin.

Détachement

Selon l'invention, on utilise des contraintes telles que mécaniques, thermiques, électrostatiques, une irradiation par laser, etc., pour provoquer un détachement de deux parties situées de part et d'autre de l'interface de collage.

Dans ce cas, on peut choisir un support 12 en carbure de silicium monocristallin, puisque celui-ci n'est pas consommé et qu'il peut être réutilisé.

Selon une autre variante, on réalise tout ou partie de composants sur la couche utile 16, avant ou après élimination du support 12.

Selon le deuxième mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, illustré par la figure 2, on réalise, conformément au premier exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention décrit ci-dessus, une structure comportant une couche utile 16 sur une couche germe 2, elle-même sur un support 12, avec des couches de liaison 10 et 11 intercalées entre la couche germe 2 et le support 12. Puis conformément au présent mode de mise en œuvre, on dépose une couche épaisse 4, sur la surface libre de la couche utile 16 et on élimine le support 12, et éventuellement la couche germe 2. La couche épaisse 4 sert alors en particulier à former un support à la couche utile 16, après élimination du support 12.

Le tableau 3 ci-dessous regroupe des exemples de matériaux utilisables

dans le cadre de ce deuxième mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Tableau 3

Couche utile 16	Couche germe 2	Couches de liaison 10, 11	Support 12	Couche épaisse 4
GaN ou AlN ou AlGaIn ou GaInN ou SiC ou autres	Si {111} ou SiC mono ou GaN ou saphir ou NdGaO ₂ ou LiGaO ₃	SiO ₂ ou Si ₃ N ₄	SiC poly ou AlN poly ou saphir ou SiC mono ou GaN poly	diamant ou SiC poly ou GaN ou AlN ou nitrure de bore ou métal (cuivre)

5 EXEMPLE 6 :

Selon cet exemple, on réalise une couche germe 2 de silicium {111} monocristallin sur un support 12 de carbure de silicium polycristallin avec des couches de liaison 10 et 11 d'oxyde de silicium, entre les deux. Puis on dépose une couche utile 16 de nitrure de gallium monocristallin par MOCVD, et une
10 couche épaisse 4 de diamant, sur la face libre du nitrure de gallium monocristallin de la couche utile 16.

La structure ainsi obtenue subit ensuite un traitement apte à produire un détachement de l'ensemble constitué de la couche utile 16, de l'ensemble constitué du support 12 et de la couche germe 2. Ce traitement comprend
15 l'utilisation de contraintes mécaniques, thermiques, électrostatiques, etc., pour provoquer un détachement de deux parties situées de part et d'autre de l'interface de collage.

Cet exemple présente l'avantage que l'on peut utiliser un support 12 dont la surface destinée à recevoir la couche germe 2 est mal finie, mais qu'après
20 avoir formé la couche utile 16 de GaN grâce à la couche germe 2 de silicium {111}, on peut réaliser un support final (la couche épaisse 4) pour la couche utile 16 ayant des propriétés adaptées à l'utilisation de cette couche utile 16 (ici, avec le diamant, de bonnes propriétés de conduction thermique et de bonnes

propriétés isolantes électriques, pour des applications en hyperfréquences par exemple), ainsi qu'une bonne qualité d'interface entre la couche épaisse 4 et la couche utile 16 pour une conduction thermique accrue, par exemple.

Cet exemple peut comporter de nombreuses variantes.

5 Ainsi, on peut remplacer la couche germe 2 de silicium {111}, par du carbure de silicium monocristallin, du saphir, du gallate de néodyme ou du gallate de lithium ; les couches de liaison 10 et 11 d'oxyde de silicium peuvent être remplacées par du nitrure de silicium ; le support 12 de carbure de silicium polycristallin, peut être remplacé par du carbure de silicium monocristallin ou du
10 saphir ; et la couche épaisse 4 de diamant peut être remplacée par du carbure de silicium polycristallin, du nitrure de gallium polycristallin (déposé par HVPE par exemple), du nitrure de bore ou un métal (déposé en couche épaisse par électrolyse par exemple), tel que du cuivre, etc.

On notera que les propriétés en épaisseur de la couche épaisse 4 peuvent
15 être importantes par exemple, lorsque l'on souhaite prendre un contact électrique en face arrière du substrat final 14 ou lorsque l'évacuation de la chaleur générée par les composants réalisés sur la couche utile 16 est déterminante ou encore lorsque l'on souhaite mieux extraire et maîtriser la lumière émise par une diode ou un laser réalisé sur la couche utile 16. On
20 comprend alors que le choix des propriétés de la couche épaisse 4 offre un degré de liberté dans les procédés de fabrication de substrats particulièrement intéressant pour la réalisation de substrats pour l'optique, l'électronique, l'opto-électronique, etc. On peut encore rajouter un degré de liberté dans les procédés de fabrication de substrats, en prévoyant des étapes de préparation
25 (connues en elles-mêmes de l'homme du métier) telles que la couche épaisse 4 puisse être démontée de la couche utile 16, par la suite.

De même, ces variantes sont transposables aux cas où l'on forme une couche utile 16 de nitrure d'aluminium, de carbure de silicium, d'un alliage d'aluminium et de gallium, ou d'autres composés, à la place de la couche utile
30 16 de nitrure de gallium, comme cela a été décrit ci-dessus. La couche utile 16 de nitrure de gallium peut également être une structure multicouche empilant des couches de type nitrure de gallium, nitrure d'aluminium, etc.,

éventuellement avec des dopages de natures différentes, etc.

Selon le troisième exemple de mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, illustré par la figure 3, on réalise une structure dans laquelle la couche épaisse 4 est, contrairement à ce qui a été décrit en relation avec le deuxième mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, déposée après séparation de la couche utile 16 et du support 2. La couche épaisse 4 est alors déposée soit du côté de la couche germe 2, sur cette couche germe 2 ou sur la face de la couche utile 16 correspondante, si la couche germe 2 a été retirée en même temps que le support 12 ou après ce dernier, soit du côté de la face libre de la couche utile 16.

Le troisième mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention est décrit ci-dessous à l'aide de trois exemples.

Les matériaux utilisés dans le cadre de ces trois exemples sont regroupés dans le tableau 4 et correspondent à ceux du tableau 3.

Tableau 4

Couche utile 16	Couche germe 2	Couches de liaison 10, 11	Support 12	Couche épaisse 4
GaN ou AlN ou AlGaIn ou GaInN ou SiC	SiC mono ou Si {111} ou Saphir ou GaN ou NdGaO ₂ ou LiGaO ₃	SiO ₂ ou Si ₃ N ₄	SiC mono ou SiC poly ou AlN poly ou saphir ou GaN poly	AlN ou GaN ou SiC poly ou diamant ou nitrure de bore ou métal
GaN ou AlN ou AlGaIn ou GaInN ou SiC	SiC mono ou Si {111} ou Saphir + Gravure GaN ou NdGaO ₂ ou LiGaO ₃	SiO ₂ ou Si ₃ N ₄	SiC mono ou SiC poly ou AlN poly ou saphir ou GaN poly	AlN ou GaN ou SiC poly ou diamant ou nitrure de bore ou métal
+	SiC mono ou	SiO ₂ ou Si ₃ N ₄	SiC mono ou SiC	AlN ou GaN ou

Gravure d'une partie du GaN ou du AlN ou du AlGaIn ou du GaInN ou du SiC	Si {111} ou Saphir + Gravure GaN ou NdGaO ₂ ou LiGaO ₃		poly ou AlN poly ou saphir ou GaN poly	SiC poly ou diamant ou nitrure de bore ou métal
--	---	--	---	---

EXEMPLE 7 :

Selon cet exemple (première ligne du tableau 4), on réalise une structure comprenant une couche germe 2 de carbure de silicium monocristallin sur un support 12 de carbure de silicium monocristallin, avec des couches de liaison 10 et 11 d'oxyde de silicium entre les deux, de la manière décrite ci-dessus pour l'exemple 1. On réalise ensuite, sur la surface libre de la couche germe 2 de carbure de silicium, une couche utile 16 de nitrure de gallium monocristallin par MOCVD. La structure ainsi obtenue subit ensuite un traitement apte à séparer la structure constituée de la couche germe 2 et de la couche utile 16, du support 12. On obtient ainsi d'une part une structure constituée d'une couche utile 16 de nitrure de gallium, recouverte d'une couche germe 2 de carbure de silicium monocristallin et d'autre part le support 12 prêt à être recyclé. Une couche épaisse 4 de carbure de silicium polycristallin est alors déposée par dépôt chimique en phase vapeur sur la couche la couche germe 2.

Le support 12 en carbure de silicium monocristallin est relativement cher, mais il est, dans le présent exemple, recyclé lors de la mise en œuvre de reproductions ultérieures du procédé selon l'invention.

EXEMPLE 8 :

Selon un autre exemple (deuxième ligne du tableau 4) de ce troisième mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, on réalise la structure de l'exemple 8, mais la couche germe 2 de carbure de silicium monocristallin est

retirée, par exemple par une gravure dans un plasma, avant formation de la couche épaisse 4 de carbure de silicium polycristallin.

EXEMPLE 9 :

5 Selon encore un autre exemple de ce troisième mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention (troisième ligne du tableau 4), on réalise une structure telle que celle de l'exemple 9, à la différence que l'on retire non seulement la couche germe 2 de carbure de silicium monocristallin mais en plus une partie de la couche utile 16 de nitrure de gallium, pour conserver une
10 couche utile 16 présentant le moins de défauts possible.

On peut noter que la couche germe 2 de carbure de silicium monocristallin ou la couche utile 16 de nitrure de gallium monocristallin peut subir quelques étapes technologiques supplémentaires avant d'être soumise au dépôt de la couche épaisse 4, ces étapes visant à réaliser des composants électroniques,
15 en totalité ou en partie, ou faire l'objet de dépôts uniformes de films additionnels de nature épitaxiale ou non.

Il faut noter également que la polarité de la couche germe 2 de carbure de silicium monocristallin (face Si ou face C) et celle de la couche utile 16 de nitrure de gallium peut être déterminée par le choix de la polarité du substrat
20 source 6 initial. Eventuellement, le procédé selon l'invention comprend au moins un double transfert permettant de changer deux fois la polarité.

De même, ces exemples sont transposables aux cas où l'on forme conformément à l'invention, une couche utile 16 de nitrure d'aluminium, de carbure de silicium, d'un alliage d'aluminium et de gallium, d'un alliage d'indium
25 et de gallium, ou d'autres composés, à la place de la couche utile 16 de nitrure de gallium, comme cela a été décrit ci-dessus. La couche utile 16 de nitrure de gallium peut également être une structure multicouche empilant des couches de type nitrure de gallium, nitrure d'aluminium, etc., éventuellement avec des dopages de natures différentes, etc.

30 La couche germe 2 peut être constituée de silicium {111} ou de saphir ou de gallate de néodyme ou de gallate de d'indium, etc. plutôt que de carbure de silicium monocristallin.

Ce support 12 peut être constitué de carbure de silicium polycristallin ou de nitrure de silicium polycristallin ou de nitrure d'aluminium polycristallin ou de saphir ou de nitrure de gallium polycristallin, plutôt que de carbure de silicium monocristallin. La couche épaisse 4 peut être constituée de nitrure d'aluminium polycristallin ou de diamant ou de nitrure de bore, plutôt que de carbure de silicium polycristallin.

Selon le quatrième mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, on réalise une structure telle que celles des exemples ci-dessus, mais dans laquelle on ne réalise pas de couches intermédiaires 10 et 11. A titre d'exemple, on prélève une couche germe 2 sur un substrat source 6 de silicium {111}, que l'on assemble avec un support 12 de carbure de silicium polycristallin par collage direct (par exemple comme indiqué dans les modes de mise en œuvre précédents). Puis on dépose, par l'une des techniques déjà mentionnées une couche utile 16 de nitrure de gallium sur la couche germe 2.

De nombreuses autres variantes aux modes de mise en œuvre décrits ci-dessus peuvent encore être envisagées sans sortir du cadre de l'invention.

On pourra par exemple combiner ensemble des opérations décrites dans des exemples différents de modes de mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Comme représenté sur la figure 4, une variante consiste à traiter, les couches germes 2 obtenues avant dépôt de la couche utile 16, par lots. Dans ce cas, ces couches germes 2 sont fixées sur un support 12 unique de grande dimension.

La forme de ce support 12 unique peut être quelconque (circulaire, rectangulaire, etc.).

Dans ce cas, les couches germes 2 peuvent être identiques ou différentes. Chacune de ces couches germes 2 peut faire l'objet d'une opération séparée de détachement de la couche germe du support 12. Le support 12 unique est par exemple une plaque de carbure de silicium polycristallin recouverte d'un oxyde de silicium.

Avantageusement, un substrat raidisseur est collé sur la couche utile 16 des différents ensembles, avant l'opération ayant pour but de détacher les

ensembles couche utile 16 sur couche germe 2, du support 12.

Chaque support 12 unique est recyclé.

Selon une autre variante du procédé selon l'invention, on optimise les paramètres de dépôt de la couche épaisse 4 afin de réaliser une couche
5 épaisse 4 monocristalline.

Même si la qualité d'une telle couche épaisse 4 monocristalline n'est pas optimale, elle peut s'avérer suffisante pour de nombreuses applications, pour lesquelles une très bonne qualité cristalline n'est requise que pour la couche utile 16.

10 Le procédé selon l'invention est particulièrement intéressant lorsque la croissance de lingots n'existe pas (cas du nitrure de gallium) ou lorsqu'elle est onéreuse (cas du carbure de silicium).

Selon d'autres variantes, ce qui a été exposé ci-dessus est transposé à la croissance d'une couche utile d'autres matériaux semi-conducteurs, tels que le
15 phosphore d'indium, l'arséniure de gallium, le germanium, le silicium-germanium, etc., ou encore d'autres matériaux tels que le niobate de lithium.

Selon encore d'autres variantes, on n'utilisera pas de couches de liaison
10 ou 11, ou on n'en utilisera qu'une (sur le support 12 ou sur la couche germe 2).

20 Selon encore d'autres variantes, on réalise une couche intermédiaire, par exemple isolante, entre la couche utile 16 et / ou la couche germe 2 (si elle est conservée) et le support 12 ou la couche épaisse 4, pour former un substrat de semi-conducteur sur isolant. Cette couche intermédiaire est par exemple en diamant, en oxyde fin (500Å), etc.

REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication de substrats, notamment pour l'optique, l'électronique ou l'opto-électronique, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 - report d'une couche germe (2) sur un support (12) par adhésion moléculaire au niveau d'une interface de collage,
 - épitaxie d'une couche utile (16) sur la couche germe, et
 - application de contraintes pour conduire au détachement de l'ensemble constitué de la couche germe (2) et de la couche utile (16) par rapport au
10 support (12) au niveau de l'interface de collage.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les contraintes appliquées pour effectuer le détachement sont choisies dans le groupe comprenant les contraintes mécaniques, les contraintes thermiques, les
15 contraintes électrostatiques et les contraintes par irradiation par laser.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le support (12) est constitué d'un matériau dont le coefficient de dilatation thermique est 0,7 à 3 fois celui de la couche utile (16), et que la couche germe
20 est apte à s'adapter aux dilatations thermiques du support et de la couche utile.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la couche de germe (2) possède des paramètres cristallins tels qu'on réalise une épitaxie de la couche utile (16) sur la couche germe (2) avec une concentration
25 de dislocations dans la couche utile (16) inférieure à $10^7/\text{cm}^2$.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on intercale au moins une couche de liaison (10, 11) entre la couche germe (2) et le support (12), l'interface de collage mettant en jeu la ou
30 lesdites couches de liaison.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé

par le fait que la couche utile (16) est en nitrure de gallium.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la couche germe (2) comprend un matériau compris dans la liste comportant le saphir, le carbure de silicium, l'oxyde de zinc, le silicium {111}, le nitrure de gallium, le gallate de néodyme et le gallate de lithium.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le support (12) comprend un matériau compris dans la liste comportant les matériaux amorphes, les matériaux polycristallins et les matériaux frittés.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le support (12) comprend un matériau compris dans la liste comportant le carbure de silicium polycristallin, le carbure de silicium monocristallin, le nitrure d'aluminium polycristallin et le saphir.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la couche germe (2) est de même composition chimique que le support (12).

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la couche germe (2) est prélevé e d'un substrat source (6), en dissociant la couche germe (2) du substrat source (6) au niveau d'une zone pré-fragilisée (8).

12. Procédé selon revendication 10, caractérisé par le fait que la zone pré-fragilisée (8) est réalisée en implantant des espèces atomiques dans le substrat source (6) à une profondeur correspondant à l'épaisseur du substrat source (6).

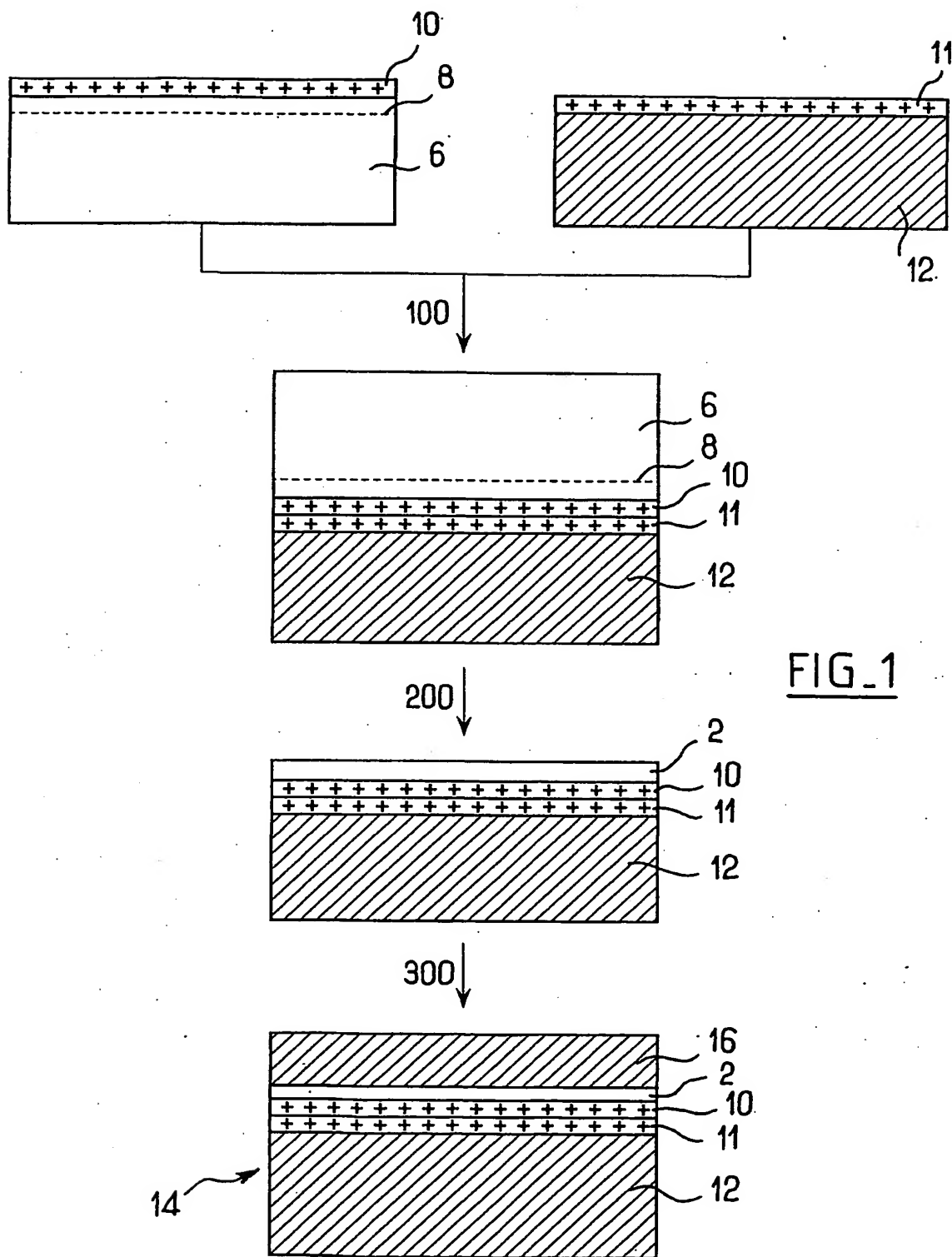
13. Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé par le

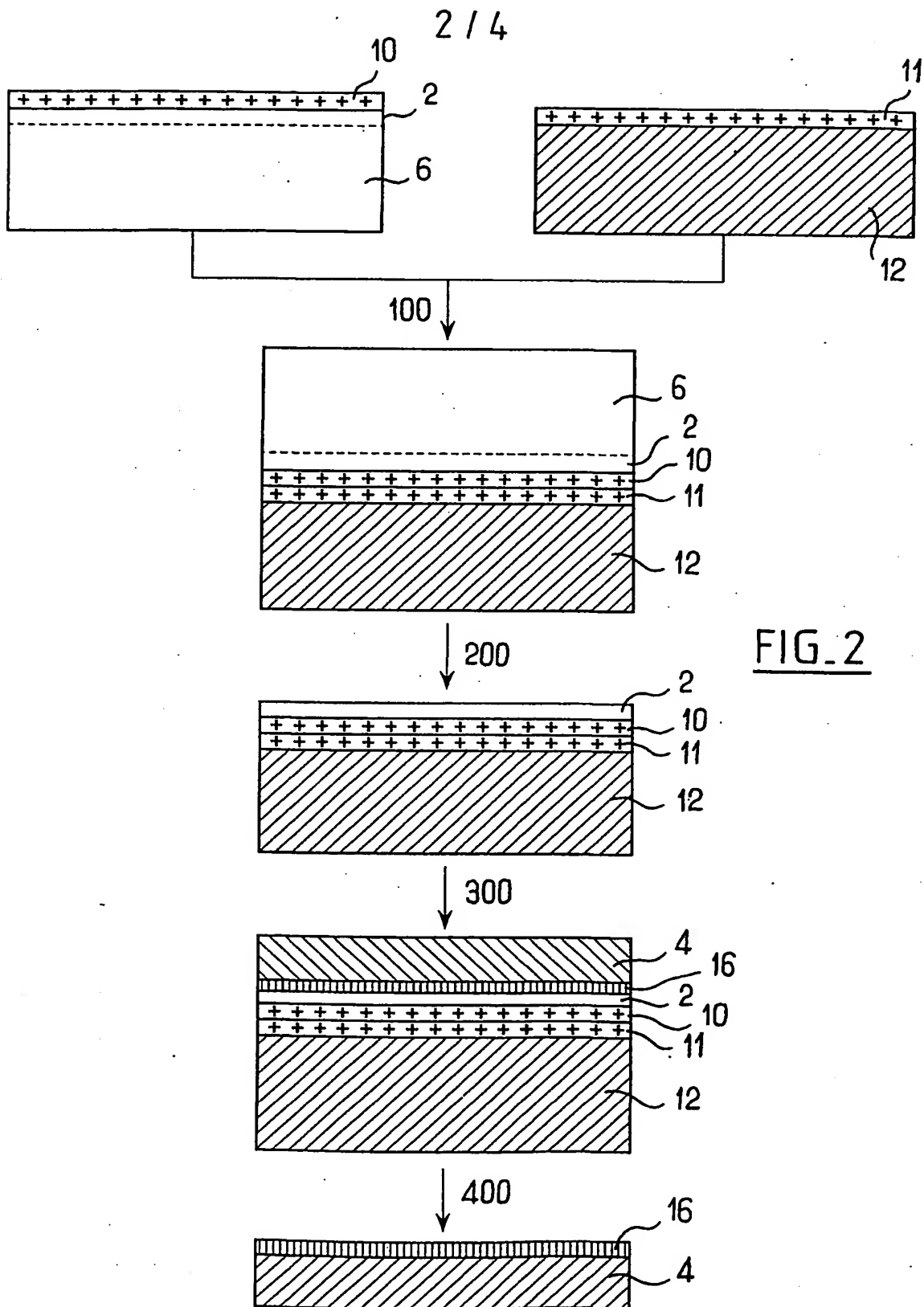
fait que la dissociation de la couche germe (2) et du substrat source (6) est réalisée par une opération comprise dans la liste comportant un traitement thermique, une application de contraintes mécaniques et une attaque chimique, ou une combinaison d'au moins deux de ces opérations.

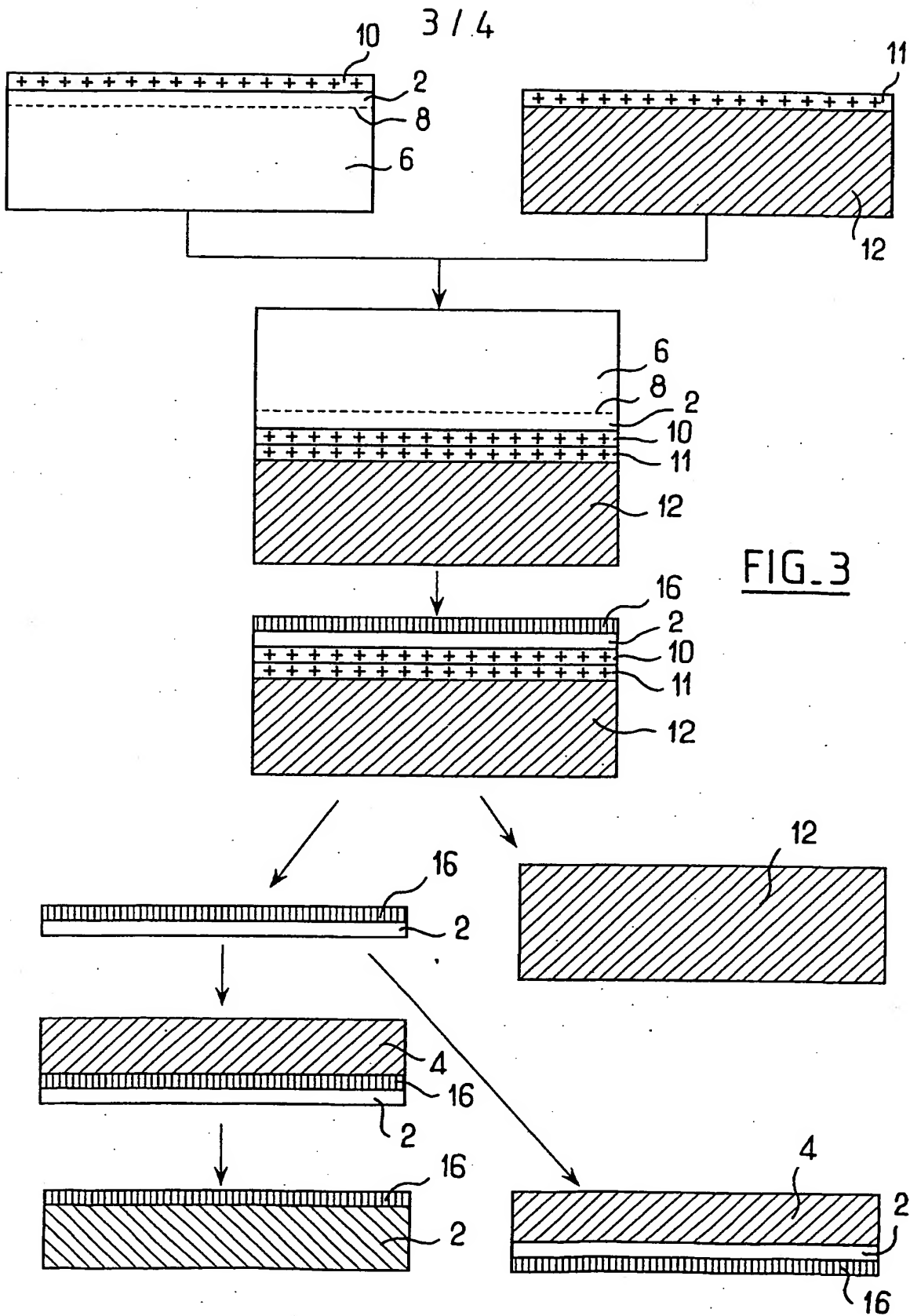
5

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la couche utile (16) est déposée sur une épaisseur inférieure à 10 microns et préférentiellement inférieure à 5 microns.

1 / 4







4 / 4

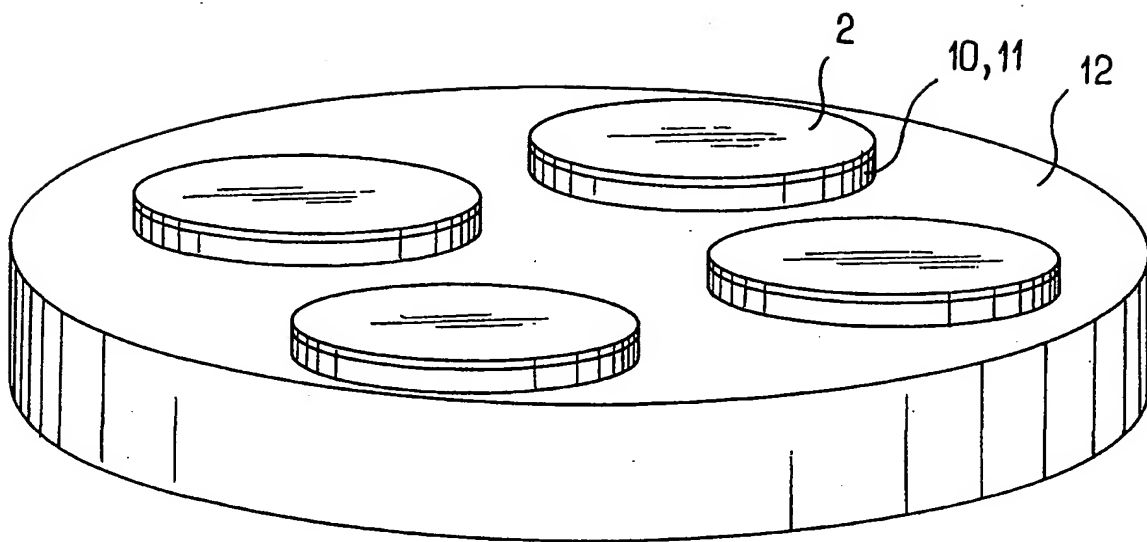


FIG. 4